

连续离子层吸附反应法制备超薄功能膜及应用

石亚平^{1,2} 高 燕³ 孙承月¹ 吴宜勇¹

(1 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

(2 哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

(3 西部金属材料股份有限公司, 西安 710000)

文 摘 阐述了液相法中制备超薄功能膜的新方法——连续离子层吸附反应法(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR)。探究了它的薄膜生长机理、工艺参数影响以及应用现状,指出了尚需深入研究的问题。

关键词 连续离子层吸附反应法, 超薄, 功能膜, 工艺参数

SILAR Method for Preparation of Ultra-Thin Functional Film and Its Application

Shi Yaping^{1,2} Gao Yan³ Sun Chengyue¹ Wu Yiyong¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

(2 Harbin University of Commerce, Harbin 150028)

(3 Western Metal Materials Limited Liability Company, Xi'an 710000)

Abstract A new technique called SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) for the preparation of ultra-thin functional film and its development are introduced. The mechanism of the film nucleation and growth, the technics parameters effect, and the application situation are discussed and the main subjects to be deeply studied are pointed out as well.

Key words SILAR technique, Ultra-thin, Functional film, Technics parameters

0 引言

当在材料表面发生例如化学催化、光学反射、场致发射和热电子逸出时,使用功能薄膜材料相比于块体材料既保护资源又降低成本,而且薄膜材料往往具有一些块体材料所不具备的性能。这是因为薄膜材料容易形成细晶、非晶状态,容易处于亚稳态,往往偏离化学计量比,具有特殊的材料表面能态等^[1]。它与电、光、磁、声、热等相互作用可能会表现出特殊的电学、电子学、光学、光电子学、热学、化学(催化)、生物学以及压电等物理性能,在微电子器件制造、纳米科技和催化表面科学等方面具有广阔的市场需求和应用前景^[2]。

连续离子层吸附反应法(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR)是由法国科学家 Y. K. Nicolau 于 1985 年首先提出并用于获得 ZnS 和 CdS 薄膜的^[3],也被称为软溶液工艺(soft solution processing)^[4]或软化学方法^[5],它是在化学浴沉积

(Chemical Bath Deposition)和原子层外延生长(Atomic Layer Epitaxy)的基础上发展起来的一种化学法成膜技术^[6]。随着科技发展,SILAR 技术已经用于硫化物、氧化物、硒化物等多种功能膜的沉积。本文主要介绍了 SILAR 法薄膜的生长机理、工艺参数及应用现状。

1 SILAR 法沉积原理与过程

SILAR 法沉积是利用特定溶液中的前驱体离子(离子团)在活性基体材料表面的化学吸附以及吸附层的离子间化学反应,反应产物沉积于基材表面形成表面改性层的沉积工艺。它通过离子在基体上的吸附形成吸附离子层,吸附的离子与配位离子间发生反应生成沉淀,或者吸附离子自身进行水解反应生成沉淀,吸附离子层转化为固态膜层,薄膜就实现了纳米尺度的生长,通过控制前驱体溶液中阴阳离子的浓度和重复上述过程循环的次数就可以控制薄膜的厚度。

SILAR 法反应通常为四个步骤:(1)基体在目标化

收稿日期:2009-11-02;修回日期:2009-12-03

作者简介:石亚平,1976 年出生,博士研究生,讲师,主要从事超薄功能膜的制备和应用研究。E-mail:chaoyue6300@hotmail.com

合物的一种离子前驱体溶液中吸附该离子;(2)将沾在基体表面的多余离子用清洗溶剂(Rinsing Solvent,RS)洗去;(3)将基体放在另一种离子前驱体溶液中,吸附该离子并发生反应,得到目标化合物;(4)用清洗的溶剂(RS)将表面未反应的离子洗去。循环这四个步骤,即可得到一定厚度的目标化合物薄膜。图1描述了SILAR法制备化合物薄膜 A_mB_n 的过程^[3,6-10]。

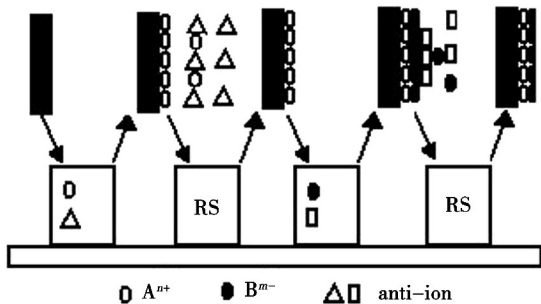
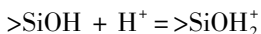
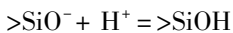


图1 化合物 A_mB_n 膜的SILAR法合成机理

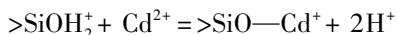
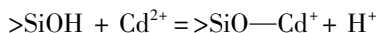
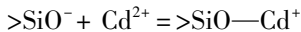
Fig.1 Growth mechanism of A_mB_n thin film by SILAR method

由图1可知,SILAR法沉积时,在溶液中形成的材料表面离子吸附过程可以用双电层原理来解释。离子在固体表面的吸附不仅与固体表面的静电状态有关,而且更与其在溶液中的化学势有关。液体离子在固体表面化学吸附后,能形成双电层。以玻璃基片为基体,制备CdS薄膜为例来说明SILAR法的沉积过程。

玻璃表面存在着大量的Si—O悬空键,可以用 $>SiO^-$ 表示,在水溶液中玻璃表面发生的反应主要有:



(1)将基体浸入 Cd^{2+} 前驱体溶液,发生如下吸附反应:



吸附反应达平衡后,在溶液和基体的界面附近形成双电层^[3-4],如图2所示。

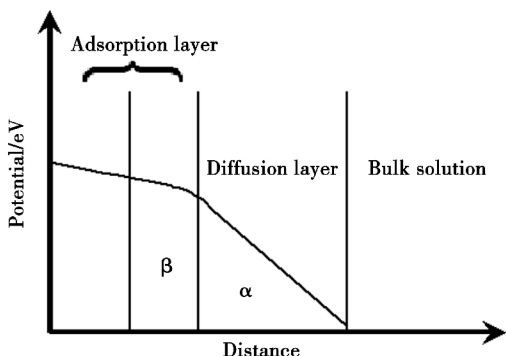


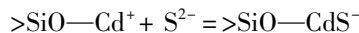
图2 溶液与衬底的界面形成双电层

Fig.2 Double electrical layer at interface between solvent and substrate

Cd^{2+} 吸附于 β 面,构成致密的吸附层, α 面是吸附层与扩散层的分界面,配位离子及少数 Cd^{2+} 位于扩散层内。

(2)将基体浸入流动的去离子水中,扩散层中未被吸附的 Cd^{2+} 和配位离子扩散到流动的水中被除去,这样基体表面就只剩下一层特性吸附的 Cd^{2+} 离子。

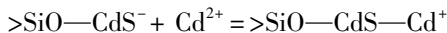
(3)将基体浸入 S^{2-} 前驱体溶液中,发生反应主要有:



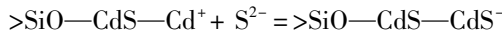
这样在基体表面就沉积了一层CdS化合物。

(4)将基体再浸入流动的去离子水中,扩散层中未被吸附的 S^{2-} 和配位离子扩散到流动的水中被除去,这样基体表面就只剩下沉积的CdS。

由于硫存在类似于氧的悬空键,于是当再次将基体浸入 Cd^{2+} 前驱体溶液中时,发生如下吸附反应:



经过去离子水洗涤后,再将基体浸入 S^{2-} 前驱体溶液中,又将发生如下反应:



如此循环(1)-(4)步,离子的吸附反应不断进行,控制循环次数可得一定厚度CdS薄膜。

2 SILAR法沉积工艺参数

2.1 基体及其前处理

SILAR法是通过基体浸入前驱体溶液后的化学吸附和反应来沉积成膜的过程,因此首先基体要有化学稳定性,不溶于前驱体溶液,更不能和溶液体系中的任何物质发生显著的化学反应,但基体可以具有复杂的形貌。不同的形状如平板状、圆棒状、圆管内壁、球状及纤维状,均可进行SILAR法表面处理和改性^[11]。

基体的表面是反应沉积的界面,因此表面的状态直接影响薄膜质量。改善基体的表面,对表面进行清洁处理和活化处理,使其没有粉尘和油污等杂质存在,并使表面具有一定活性和润湿性^[12]。表面清洁处理通常要将样品浸于碱液或有机溶剂(丙酮、乙醇)中去除表面污染物。为使SILAR沉积层具有更好的均匀性、致密性,并提高其与基体材料间的键合力,在基体清洁处理后还必须对表面进行活化处理。由于SILAR法沉积的理论依据在于前驱体离子在基体表面的连续吸附(主要以化学吸附为主),因此基体材料表面的活化处理过程与前驱体物质类别、状态及环境条件密切相关。对于常用的氧化物、硫化物沉积,使用的金属离子前驱体一般为卤化物、醇化物及硝酸盐,活化过程要使基体表面具有 $-OH$ 、 $-NH_x$ 、 $-S^{2-}$ 等活性基团或自由基。例如:要获得 $-OH$ 活性基团,可使洁净的基体材料进行化学处理(如双氧水、碱溶液)、紫外处理、臭氧处理等。

除表面活化处理外,基体材料的形貌、组成和结构也会对 SILAR 沉积层的质量、结构产生重要影响,尤其是对薄膜的初期形核长大过程影响更为显著。R. Resch 等^[14]在制备 ZnS 薄膜时指出,薄膜的生长机理很大程度上取决于所使用的基体^[13]。例如,在平整的云母表面可以观察到三维岛状生长;在玻璃表面五次循环后,将由二维生长转变为三维生长或者转变为层状加岛状生长^[14-15];在砷化镓表面,先是三维生长然后变为二维生长,但是薄膜形貌比云母和玻璃更加平坦^[16-17];在硅(100)表面只能得到很薄而且粗糙的膜,这是因为硅晶体的蚀刻作用干扰了膜的生长过程^[18-19]。

谭天亚等^[20]研究也发现,基体的显微结构对薄膜生长有影响,薄膜生长初期凝聚岛的形状与基体的形貌相似,基体结构的各向异性使沉积原子生长出的团簇花样呈现出具有明显取向性的枝晶状。而且,基体与薄膜之间的负晶格失配会使超薄膜生长形成较低的成核密度和较大的平均核尺寸。诸葛福伟^[21]也发现,在 ITO (InSnO_2) 基体上获得的 CuSCN 薄膜为结晶态,而 TiO_2 基体上获得的 CuSCN 薄膜为非晶态,表明沉积薄膜的结晶性受到基体材料结晶性的影响。而不同基体上 CuSCN 薄膜表面形貌的差异也显示薄膜沉积过程与基体材料在溶液中的表面势相关。类似的情况还有, Lindroos 等^[22-23]在不同聚合物基体上沉积 ZnS 薄膜时发现,在聚氯乙烯和聚碳酸酯基体上得到的 ZnS 是多晶的,而在聚酯基体上得到的是非晶的,当膜厚超过 250 nm 时也会呈多晶。

谭天亚等^[20]还发现基体温度对薄膜生长具有影响: Au/Au (100) 薄膜生长时,从 450 K 变化到 100 K 时,薄膜发生层状生长-岛状生长-准二维层状生长模式的转变。Pt/Pt (111) 和 Fe/Fe (001) 薄膜生长时,基体温度对薄膜生长初期岛的数目和形状具有明显影响。随着基体温度升高,岛的平均尺寸明显变大,岛的数目先趋向饱和而后逐渐减少,岛的形状由分形生长逐渐转变为团状生长。

2.2 前驱体溶液

前驱体溶液应有较高的浓度,以提供充足的特性离子吸附源,吸附层的表面密度主要由前驱体离子的浓度决定。过高的前驱体离子浓度会影响 SILAR 沉积层的形核过程,主要是导致过粗的粒状沉积物,影响镀膜的结合力与形貌。前驱体溶液浓度的高低还影响着反应速度的快慢^[6]。通常文献中前驱体浓度在 0.1-0.4 M,绝大多数是 0.1 和 0.2 M。S. B. Kulkarni 等^[24]在合成 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 时指出,前驱体溶液浓度越高 (>0.1 M) 将会导致越高的生长速率,但是膜的质量将会由于生成粉末状物质而下降。U. M. Patil 等^[25]在合成 TiO_2 薄膜时也得到同样的结论。另外,陈多金等^[26]发现 SILAR 法可以通过改变前驱体

溶液的浓度来实现 $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ 等混晶的物理性能(晶格常数、禁带宽度等)的改变。这主要是因为浓度改变引起镀膜成分和结构的变化。

对于吸附离子的配位离子,应选择在基体表面吸附性能较差而扩散能力要尽可能大的离子,以利于用溶液清洗掉。受空间尺寸效应所限,前驱体分子量不应太大。因为分子尺寸太大,不利于其他离子吸附反应,不利于形成致密度高的薄膜。

改进后的 SILAR 法中使用带有络合剂的前驱体溶液,以达到更好的镀膜效果,这是 Kanninen 等人在合成 PbS 时首度使用的^[27]。杨晶霞等^[28]在合成 CuInSe 薄膜时指出,含 Se^{2-} 阴离子的前驱体溶液呈弱碱性,而 Cu^{2+} 当 $\text{pH}>4.5$ 时易于生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, In^{3+} 当 $\text{pH}>3$ 时易于生成 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀。所以需要使用络合剂三乙醇胺 (TEAH_3) 和柠檬酸钠 (CitNa), 结合 Cu^{2+} 和 In^{3+} 以限制氢氧化物沉淀的生成。因为络合剂往往易于保持他们与配体的比例,这样有效地降低了自由的金属阳离子成为氢氧化物沉淀的来源。A. U. Ubale 等^[29]在合成 Bi_2S_3 时也使用了带有络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 的硝酸铋溶液作为前驱体溶液。络合剂具有重要的角色,它控制着用来反应的金属阳离子的释放量,像一个金属阳离子的缓冲释放器,同时也是在限制着反应溶液中氢氧化物沉淀的生成。

2.3 时间

吸附和清洗时间都是影响薄膜生长速度和质量的

因素。吸附的时间太短,离子吸附未达到平衡,将影响薄膜的均一性。时间太长,吸附过程已经达到动态平衡,对沉积过程没有有益的效果,却降低了效率。通常吸附时间在 15-40 s,多数研究者采用 20 s。

清洗时间太短,未吸附的离子和配位离子没有来得及完全脱离基体,将影响薄膜的结合性和致密度。时间太长,将影响试验的速度,而且过长的清洗时间一定程度上会降低吸附量,降低沉积速率和沉积层质量。通常清洗时间在 10-30 s,多数研究者认为 10 s 适宜。

2.4 pH 值

利用离子水解反应沉积成膜时,前驱体溶液的 pH 值是 SILAR 法的一个重要工艺参数^[6]。Seppo Lindroos 等^[30]认为金属阳离子的水解和氧化物表面电荷的增加有利于吸附能力的增强,因而提高 pH 值有利于吸附能力的加强。pH 值影响 SILAR 沉积的原因是金属离子的水解特性决定了其在溶液中的稳定性,增大 pH 值可以明显加大薄膜生长的速度。

2.5 循环次数

随着循环次数的增加,薄膜厚度逐渐增大。高相

东等研究了沉积循环次数对 ZnO 薄膜形貌的影响。随沉积循环次数的增加, ZnO 薄膜的颗粒堆聚密度呈明显的增加趋势, 说明在薄膜生长的初始阶段, ZnO 颗粒在基体上堆聚和覆盖是主要的物理过程, 只有当基体上已经覆盖了一层较为连续的膜层后, ZnO 薄膜的厚度才会增加, 并伴随着薄膜致密度的进一步提高。同时, 随沉积循环次数的增加, ZnO 颗粒的尺寸和形貌也经历了明显的变化, 即尺寸由小到大再变小, 形貌由长椭圆形变为球形。这种 ZnO 颗粒在尺寸和形貌上的变化可能与颗粒堆聚密度对晶粒生长的空间位阻效应有关^[8]。

2.6 退火

SILAR 技术的退火分为中间退火和最终退火。中间退火是指薄膜经过一定循环次数的生长, 达到一定厚度, 处于生长的某些阶段时, 将其放在较高温条件下进行热处理的工艺方法。最终退火是指在薄膜经过多次循环生长至足够厚度后, 将样品放在较高温条件下进行热处理的工艺方法。由于 SILAR 法通过离子表面吸附反应沉积, 它不同于溶胶凝胶法, 沉积过程中不存在大量难挥发溶剂及副产物, 因此 SILAR 法沉积中, 通常不采用中间退火。所以, 绝大多数研究者采取了薄膜完全生成之后的最终退火。退火温度和气氛对薄膜的微观结构都会产生影响。高相东等^[31]研究了 ZnO 薄膜在 300、400 及 500℃ 下空气中的退火, 结果表明 500℃ 时 ZnO 会再结晶, ZnO 颗粒变得粗大, 表面致密度增加。他还发现将 ZnO 薄膜分别在空气和氩气、400℃ 下退火 2 h, 结果表明空气的富氧退火环境有助于薄膜结晶性的提高^[7]。另外, 有相关文献试验结果证实经过最终退火, 薄膜由无定形态转变为结晶态, 结晶度提高, 致密度提高^[3,5,26,32]。由此可见, 最终退火的目的是改变薄膜组织结构和形貌, 提高其与基体的结合力, 以实现其要求的性能。

3 应用与问题

自 1985 年法国科学家 Y. F. Nicolau 发表了关于 SILAR 法沉积 ZnS 超薄膜以来, 各国科学家已经研究利用该方法沉积出多种不同的化合物, 主要有: 单组分薄膜 RuS₂^[32]、CuS^[30]、CdS^[3,33]、ZnS^[34-36]、PbS^[36]、Sb₂S₃^[37]、Ag₂S^[38]、Bi₂Se₃^[39]、ZnO^[8,10,31]、TiO₂^[40]; 复合薄膜 CuInS₂^[4,41]、CuInSe₂^[5]、CuSCN^[21]、Cd_xZn_{1-x}S^[42-43]、Bi₂Se₃/Sb₂Se₃^[26]、CdS/ZnS^[35]、ZnS: Mn^[44]。但这些都是过渡金属与第 VI 族元素形成的化合物, 基于超薄、金属离子与第 VI 族元素形成化合物的特点, 相应的镀膜工艺主要应用于材料表面改性, 在催化、防护和表面光电功能领域有广泛的应用前景, 在微电子机械制造领域具有极大的潜力。例如: Cd_xZn_{1-x}S 薄膜是一种在光器件方面应用前景很好的三元化合

物, 可用作电致发光和光电器件以及光伏电池。在薄膜太阳能电池方面, 固溶体 Cd_xZn_{1-x}S 薄膜能够替代 CdS 薄膜来减少 CdS 和 Cd_xZn_{1-x}S 之间的失配。

SILAR 法在以下几个方面需要深入探索: (1) 沉积机理与沉积层组织结构解释; (2) 工艺稳定性, 高质量高致密度膜层的获得; (3) 除第 VI 族元素化合物外其他物质薄膜的沉积; (4) 改善基体表面吸附性能的方法, 以提高薄膜的质量; (5) 从简单的薄膜制备向面向应用的特定基体的薄膜制备方向发展; (6) 非平面基体上成膜的研究; (7) 随着薄膜厚度的变化, 薄膜各方面性能如何变化, 如何实现性能的调控; (8) 薄膜成分的控制, 研究复合膜中各元素含量与溶液中相应元素含量的关系。

参考文献

- [1] 庄大明, 张弓, 刘家浚. 功能薄膜的研究现状与应用前景[J]. 中国表面工程, 2001(4): 1
- [2] 吴宜勇, 李邦盛, 王春青. 单原子层沉积原理及其应用[J]. 电子工业专用设备, 2005(6): 6
- [3] 刘晓新, 靳正国, 步绍静. CdS 薄膜的 SILAR 法制备与表征[J]. 无机材料学报, 2004(193): 691
- [4] 石勇, 靳正国, 李春燕. SILAR 法制备化学计量 CuInS₂ 薄膜[J]. 无机化学学报, 2005, 21(9): 1286
- [5] 杨建立, 靳正国, 石勇. 热处理对 SILAR 法制备 CuInSe₂ 薄膜性能的影响[J]. 无机化学学报, 2005, 21(11): 1701
- [6] 刘晓新, 靳正国, 步绍静. SILAR 法制备无机化合物薄膜[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 66
- [7] More A M, More A M, Lokhande C D, et al. Fabrication of hydrophobic surface of titanium dioxide films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 6067
- [8] 高相东, 李效民, 于伟东. 超声辅助 SILAR 法生长纳米晶 ZnO 多孔薄膜及其光学性能研究 [J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 965
- [9] 刘晓新, 靳正国, 步绍静. 连续离子层吸附反应法制备 (Zn, Cd)S 薄膜及其性能 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(7): 837
- [10] Gao Xiangdong, Li Xiaomin, Yu Weidong. Preparation and characterization of highly oriented ZnO film by ultrasonic assisted SILAR method [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 20(3): 23
- [11] 孟庆超, 葛圣松, 邵谦. 溶胶-凝胶法制备纳米薄膜技术应用研究进展 [J]. 山东科学, 2006, 19(4): 58
- [12] 于志伟, 谈国强. 溶胶-凝胶法制备薄膜 [J]. 陶瓷, 2006(10): 39
- [13] Resch R, Prohaska T, Friedbacher G, et al. In-situ investigation of ZnS deposition on mica by successive ionic layer adsorption and reaction method as studied with atomic force microscopy [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995, 353(1): 772
- [14] Resch R, Friedbacher G, Grasserbauer M, et al. In-situ investigations on the SILAR-growth of ZnS films as studied by tap-

ping mode atomic force microscopy[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry,1997,358(5):80

[15] Kannianen T,Lindroos S,Prohaska T, et al. Growth of zinc sulfide thin films with the successive ionic layer adsorption and reaction method as studied by atomic force microscopy[J]. Journal of Materials Chemistry,1995(5):985

[16] Valkonen M P,Lindroos S,Kannianen T, et al. Atomic force microscopy studies of ZnS films grown on (100) GaAs by the successive ionic layer adsorption and reaction method[J]. Materials Research Society,1998,13(6):1688

[17] Laukaitis,Lindroos S,Tamulevicius S, et al. Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100) GaAs substrates[J]. Materials Science and Engineering A,2000,288(9):223

[18] Valkonen M P,Seppo Lindroos,Roland Resch, et al. Growth of zinc sulfide thin films on (100)Si with the successive ionic layer adsorption and reaction method studied by atomic force microscopy[J]. Applied Surface Science,1998,136(10):131

[19] Resch R,Friedbacher G,Grasserbauer M, et al. Investigation of ZnS thin films on Si(100) by phase detection imaging and Young's modulus microscopy[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry,1998,361(8):613

[20] 谭天亚,李春梅,吴炜. 蒙特卡罗方法模拟 PVD 薄膜生长的研究进展(综述)[J]. 辽宁大学学报(自然科学版),2007,34(2):120

[21] 诸葛福伟,高相东,李效民. 连续式离子层吸附与反应法沉积 CuSCN 薄膜及其微观结构、光学特性研究[J]. 无机材料学报,2009,24(1):8

[22] Lindroos S,Kannianen T,Leskelä M. Growth of zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method on polyester substrate[J]. Materials Research Bulletin,1997,32(12):1631

[23] Lindroos S,Kannianen T,Leskelä M. Zinc sulfide thin films by SILAR on poly(vinyl chloride) and polycarbonate substrate[J]. Journal of Materials Chemistry,1996,6:1497

[24] Kulkarni S B,Jamadade V S,Dhawale D S, et al. Synthesis and characterization of b-Ni(OH)₂ up grown nanoflakes by SILAR method[J]. Applied Surface Science,2009,255:8390

[25] Patil U M,Gurav K V,Oh-Shim Joo, et al. Synthesis of photosensitive nanograined TiO₂ thin films by SILAR method[J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,478:711

[26] 陈多金,雷天民,卢刚. 纳米晶 Bi₂Se₃-Sb₂Se₃ 薄膜的 SILAR 法制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(增刊2):343

[27] Kannianen T,Lindroos S,Ihanus J, et al. Growth of strongly orientated lead sulfide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique[J]. Journal of Materials Chemistry,1996(6):161

[28] Yang Jingxia,Jin Zhengguo,Liu Tongjun, et al. An investigation into effect of cationic precursor solutions on formation of CuInSe₂ thin films by SILAR method[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2008,92:621

[29] Ubale A U,Daryapurkar A S,Mankar R B, et al. Elec-
<http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2010 年 第 4 期

trical and optical properties of Bi₂S₃ thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Materials Chemistry and Physics,2008,110:180

[30] Lindroos S,Alexandre Arnold. Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method[J]. Appl. Surf. Sci.,2000,158:75

[31] 高相东,李效民,于伟东. 连续离子层吸附与反应法(SILAR)生长 ZnO 多晶薄膜的研究[J]. 无机材料学报,2004,19(3):610

[32] Liu Xiaoxin,Jin Zhengguo,Zhao Juan. Ruthenium disulfide thin films prepared by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. RARE METALS,2004,23(1):93

[33] Sankapal B R,Mane R S. Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Mater. Res. Bull.,2000,35:177

[34] Valkeon M P,Lindroos S. Atomic force microscopy studies of ZnS films grown on (100) GaAs by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. J Mater. Res.,1998,13:1688

[35] Valkeon M P,Lindroos S. Thin multilayer CdS/ZnS films grown by SILAR technique[J]. Appl. Surf. Sci.,1997,120:58

[36] Fiona C Meldrum. Formation of patterned PbS and ZnS films on self-assembled monolayers[J]. Thin Solid Films,1999,348:188

[37] Sankapal B R. Preparation and characterization of Sb₂S₃ thin films using a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. J Mater. Sci. Lett.,1999,18:1453

[38] Sankapal B R. A new chemical method for the preparation of Ag₂S thin films[J]. Mater. Res. Phys.,2000,63:226

[39] SanKapa1 B R. Preparation and characterization of Bi₂Se₃ thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Mater. Res. Phys.,2000,63:230

[40] Kale S S,Mane R S,Hoeil Chung. Use of successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for amorphous titanium dioxide thin films growth[J]. Appl. Surf. Sci.,2006,253:421

[41] Shi Yong,Jin Zhengguo,Qiu Jinjun. Preparation and properties of CuInS₂ thin film by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Key Engineering Materials,2005,280:877

[42] Valkonen M P,Lindroos S,Leskela M. Cd_xZn_{1-x}S solid solution thin films,CdS thin films and CdS/ZnS multilayer thin films grown by SILAR technique[J]. Appl. Surf. Sci.,1998,134:283

[43] Laukaitis G,Lindroos S. SILAR deposition of Cd_xZn_{1-x}S thin films[J]. Appl. Surf. Sci.,2000,161:396

[44] Lindroos S. Deposition of manganese-doped zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Thin Solid Films,1995,263:79